N° D'ORDRE :
148

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

CÉLIA **MARTINEZ**

1re **THÈSE**. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES TRANSFORMATIONS DU QUARTZ EN PRÉSENCE DE FAIBLES QUANTITÉS D'IMPURETÉS.

2e **THÈSE**. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 2 juillet 1946 devant la Commission d'examen.

MM. HACKSPILL... *Président.*
WYART..... } *Examinateurs.*
CHAMPETIER. }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVABD SAINT-GERMAIN

1946

N° D'ORDRE :
148

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

CÉLIA **MARTINEZ**

1re THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES TRANSFORMATIONS DU QUARTZ EN PRÉSENCE DE FAIBLES QUANTITÉS D'IMPURETÉS.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 2 juillet 1946 devant la Commission d'examen.

MM. HACKSPILL... *Président.*
WYART..... } *Examinateurs.*
CHAMPETIER. }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVABD SAINT-GERMAIN

1946

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. CABANNES.

PROFESSEURS

P. MONTEL.....	T	Théorie des fonctions.
L. BLARINGHEM ..	T	Botanique.
G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
C. MAUGUIN.....	T	Minéralogie.
A. MICHEL-LÉVY..	T	Petrographie.
A. DENJOY.....	T	Géométrie supérieure.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.
A. DEBIERNE.....	T	Electronique et Radioactivité.
M. JAVILLIER.....	T	Chimie biologique.
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.
Henri VILLAT.....	T	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB.....	T	Géologie.
P. PASCAL.....	T	Chimie générale.
M. FRÉCHET.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
E. ESCLANGON....	T	Astronomie.
Mme RAMART-LUCAS.	T	Chimie organique.
H. BÉGHIN	T	Mécanique physique et expérimentale.
FOCH	T	Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER.....	T	Electrotechnique générale.
De BROGLIE.....	T	Théories physiques.
CHRÉTIEN.....		Optique appliquée.
JOB.....	T	Chimie générale.
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY.....	T	Mécanique appliquée.
COMBES..... ..	T	Physiologie végétale.
GARNIER.....	T	Application de l'analyse à la géométrie.
PÉRÈS.....	T	Mécanique rationnelle.
HACKSPILL.....	T	Chimie minérale.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.
TOUSSAINT.....		Technique Aéronautique.
M. CURIE.....		Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD.....	T	Hautes températures.
CHAZY.....	T	Mécanique analytique.
GAULT	T	Chimie appliquée.
CROZE	T	Physique théorique et Physique céleste.
DUPONT.....	T	Théories chimiques.
LANQUINE.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
VALIRON	T	Calcul différentiel et intégral.
BARRABÉ		Géologie structurale et géologie appliquée.
VAVON.....	T	Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS.....	T	Mathématiques générales.
CHATTON.....	T	Biologie maritime.
AUBEL.....		Chimie biologique.
Jacques BOURCART.		Géographie physique et Géologie dynamique.
Mme JOLIOT-CURIE.		Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.
CABANNES.....	T	Recherches physiques.
GRASSÉ.....	T	Zoologie. Evolution des êtres organisés.
PRÉVOST.....		Chimie organique.
BOULIGAND.....		Mathématiques.
CHAUDRON.....		Chimie.
WYART.....		Minéralogie.
TEISSIER.....	T	Zoologie.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale (P.C.B.).
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER.....		Physiologie générale.
PIVETEAU.....		Géologie.
ROCARD.....		Physique.
H. CARTAN.....		Calcul différentiel.
SCHAEFFER.....	T	Physiologie des fonctions.
LAFFITTE.....		Chimie (P. C. B.).
LERAY.....		Mécanique théorique des fluides.
FAVART.....		Calcul des Probabilités et Physique Mathématique.
COULOMB.....	T	Physique du Globe.
Melle COUSIN.....		Biologie animale (P. C. B.).
André CHRÉTIEN..		Analyse et mesures chimiques.
P. DRACH.....		Evolution des êtres organisés.
CHATELET.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI.....	T	Génétique.
WURMSER.....	T	Biologie physico-chimique.
KASTLER.....		Physique.
BAUER.....	T	Chimie-Physique.
RIVIÈRE.....		Géologie.

Secrétaire..... CH. MONIER

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A Monsieur Henri GEORGE
Administrateur-Directeur général de la Société « Quartz et Silice »

Avec toute ma gratitude

A MON PÈRE

A Monsieur Georges BOUCHET
Chef du laboratoire de la Société « Quartz et Silice »

A Monsieur Jean WYART
Professeur de Minéralogie à la Faculté des Sciences

En remerciement pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES TRANSFORMATIONS DU QUARTZ EN PRÉSENCE DE FAIBLES QUANTITÉS D'IMPURETÉS

Par Mlle Celia MARTINEZ

I. — INTRODUCTION

La silice est le corps le plus répandu à la surface du globe, tant à l'état libre qu'à l'état combiné. Les variétés naturelles de silice sont extrêmement nombreuses. La forme la plus fréquente est le quartz. C'est lui qui constitue la matière à peu près uniquement employée pour la préparation du verre de silice ou quartz fondu. Le quartz fondu peut se présenter sous deux aspects : soit opaque par suite des inclusions gazeuses dans la masse; soit parfaitement transparent. Ses applications sont multiples : appareils d'optique; lampes à vapeur de mercure; appareils de laboratoire.

La fabrication du quartz fondu transparent présente des difficultés sérieuses. Ces difficultés sont, soit d'ordre physique lorsqu'il s'agit d'éliminer les bulles de gaz incluses dans la masse pâteuse — soit d'ordre chimique puisqu'il faut pendant la fusion éviter les réactions entre la silice et la matière de l'enceinte dans laquelle se fait la fusion.

Industriellement le quartz est fondu dans des fours de graphite, calorifugés à l'aide d'oxydes réfractaires variés. A mesure que la température du four s'élève, l'eau, les impuretés du graphite et des traces de calorifuge viennent se condenser sur les parties relativement froides du quartz. Ces différents facteurs introduisent des perturbations dans ses transformations. En effet l'examen de la croûte des lingots de silice vitreuse après fusion montre quelquefois la présence de cristobalite.

La fusion industrielle de la silice en vue d'obtenir une matière vitreuse transparente exige donc la connaissance précise des transfor-

mations du quartz. Ceci a été l'objet de nombreuses études que Sosman (1) résume de la façon suivante :

Pour un quartz aussi pur que possible :

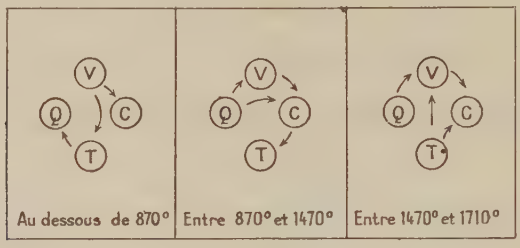


Fig. 1.

Q = Quartz.
V = Silice vitreuse.
C = Cristobalite.
T = Tridymite.

Ces études ne précisent pas le degré de pureté de la matière première étudiée. Elles considèrent en général l'effet de grandes quantités d'impuretés : de l'ordre de quelques pour cent. Nous nous sommes proposés d'étudier l'influence sur la fusion du quartz de faibles quantités d'impuretés : de l'ordre du millième.

Les impuretés étudiées sont celles qui se rencontrent généralement dans les parois du four, ou dans la matière première elle-même. Ce sont l'alumine, la zircone, la magnésie, etc...

Les traitements thermiques ont été faits dans un four perfectionné au laboratoire. Ce four pouvait être maintenu, avec une grande précision, plusieurs heures à une température élevée, à l'aide d'un régulateur de température spécial, construit au laboratoire par M. G. Bouchet, chef du laboratoire de la Société « Quartz et Silice ».

Les méthodes employées pour analyser les mélanges obtenus après traitement thermique (silice vitreuse + quartz + cristobalite et le cas échéant tridymite) sont différentes des mesures utilisées jusqu'ici : mesures de densités.

Nous montrerons plus loin pour quelles raisons cette méthode a été rejetée.

La méthode à laquelle nous nous sommes arrêtés a été mise au point et utilisée par M. Félix Trombe (2). Elle a pour but l'identification et le dosage du quartz dans un mélange pulvérulent, par analyse thermique différentielle précise des transformations :

$$\text{quartz } \alpha \rightarrow \text{quartz } \beta$$
$$\text{cristobalite } \alpha \rightarrow \text{cristobalite } \beta.$$

(1) Sosman, *The properties of silica*, 265.
(2) *C. R.*, 207 (1938), 1111.

Afin de pouvoir comparer les résultats, nous avons étudié le comportement thermique de la matière première employée — sans impuretés — puis en présence d'impuretés. Certains résultats ont été vérifiés à l'aide de diagrammes de rayons X au laboratoire de minéralogie par M. J. Wyart. Des essais faits en présence de certaines impuretés, comme la magnésie, restent encore obscurs quant à l'interprétation des résultats, et nécessitent de nouvelles recherches.

II. — MATIÈRES PREMIÈRES

La matière première qui a servi à notre étude est constituée par un quartz du Brésil, lavé plusieurs fois à l'acide chlorhydrique puis tamisé à 120-200.

Le tamisage est nécessaire car dans les traitements thermiques qui vont suivre, l'action de la chaleur ou des impuretés est essentiellement une action de surface. En opérant sur les mêmes grosseurs de grains les résultats peuvent ainsi être comparés.

Tous les essais ont été faits sur un même quartz de même provenance, et préparé une fois pour toutes, au début de notre travail.

III. — TRAITEMENTS THERMIQUES

Description de l'appareil.

Nous nous sommes proposés pour étudier les transformations du quartz avec ou sans impuretés, d'obtenir une gamme d'échantillons ayant subi des temps de chauffe échelonnés entre 1/4 d'heure et 5 heures à des températures comprises entre 1 450° et 1 630°.

Ces traitements thermiques sont effectués dans un four à baguettes de graphite monté d'après le schéma suivant (fig. 2) :

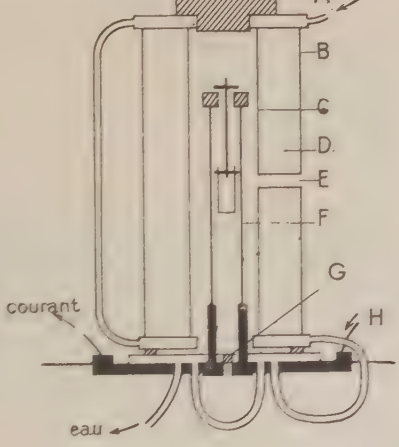


Fig. 2.

A, circulation d'eau,
B, tube de silice,
C, tube de carbone,
D, calorifuge (noir de fumée),
E, trou de visée permettant de regarder le rayonnement du creuset,
F, baguettes chauffantes (4 en tout),
G, isolant séparant en deux la platine du four,
H, arrivée du courant.

Ce four est alimenté sous basse tension par un autotransformateur à prises sur le secondaire, permettant le réglage nécessaire au maintien de la température voulue.

La poudre étudiée est placée dans un creuset cylindrique tourné à partir d'une canne de graphite préalablement portée à haute température. Une rallonge permet de suspendre le creuset entre les baguettes chauffantes dans la partie centrale du four.

La température est atteinte en 3/4 d'heure au plus. Le four est maintenu à cette température de la façon la plus rigoureuse à l'aide d'un régulateur automatique dont la description est donnée dans le paragraphe suivant. On introduit l'échantillon dans le four aussitôt l'équilibre de température atteint, puis on le retire au bout du temps voulu. On laisse refroidir à l'air, on le broie dans un mortier d'Abich, on lave à l'acide chlorhydrique et on sèche.

Le calorifuge est constitué par du noir de fumée. Dans la cheminée du four un trou de visée latéral permet de viser la partie du creuset contenant la matière à chauffer.

Régulation de la température.

Tous les essais ont été maintenus à une température voulue à l'aide du régulateur de M. G. Bouchet.

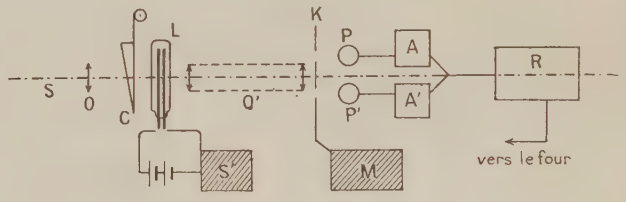


Fig. 3.

S, source lumineuse.
OO', systèmes optiques.
C, coin gris neutre.
L, lampe tare.
K, lame vibrante.
PP', cellules photoélectriques
AA', amplificateurs.
R, régulateur à palpeur.
M, montage à lampes.
S', stabilisateur automatique d'intensité.

Principe de l'appareil. — Dans ce régulateur on amène à l'aide d'un coin gris neutre la brillance de la source lumineuse, à une brillance moyenne comprise entre celle de deux filaments incandescents portés l'un à une température T, l'autre à une température $T + \Delta T (\Delta T \# 10^{\circ})$ à l'aide d'un courant continu d'intensité constante.

Deux cellules photoélectriques comparent la brillance de l'image de la source et celle des filaments, et transmettent la différence des

brillances à un régulateur ordinaire à palpeur qui règle automatiquement le courant du four.

(Sur le schéma la lame vibrante et les cellules photoélectriques sont représentées comme étant perpendiculaires aux filaments de la lampe tare. Ceci pour la compréhension du dessin. En réalité les fentes et les cellules sont parallèles aux filaments).

Description de l'appareil. — Un dispositif optique forme l'image de la source lumineuse dans le plan des deux filaments (fig. 3). On compare la brillance des filaments et celle de la source de la façon suivante : deux cellules photoélectriques reçoivent à travers deux fentes

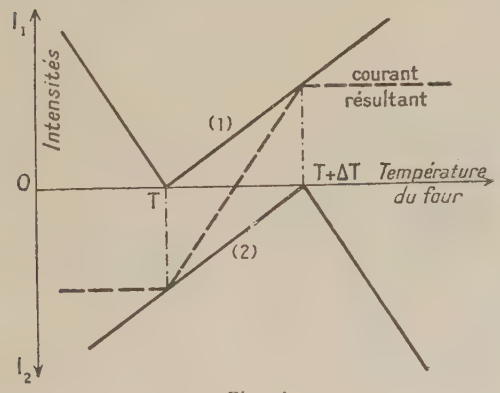


Fig. 4.

étroites le flux lumineux envoyé par chacun des deux filaments. Les deux fentes sont solidaires. Elles ont été percées dans une lame mince. Elles sont assez étroites pour recevoir presque uniquement le flux lumineux des filaments et suffisamment courtes pour que le flux lumineux reçu soit de même intensité tout le long de la fente. La lame vibre latéralement dans un plan vertical avec une fréquence N # 1 000. Ses vibrations sont entretenues à l'aide d'un montage amplificateur à lampes. Les fentes envoient alors sur les cellules soit l'image des filaments et de la petite portion de source tout à fait contiguë, soit une portion voisine de la source.

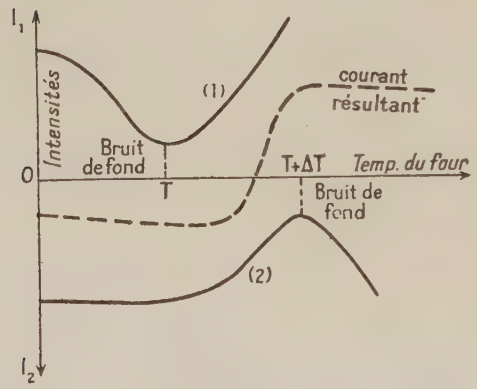
Prenons par exemple le filament à la température T et la cellule photoélectrique correspondante. Celle-ci reçoit tantôt le flux lumineux du filament, tantôt celui de l'image de la source. Elle donne naissance à un courant qui est la résultante des courants produits par le flux du filament et le flux de la source. Il en est de même pour l'autre filament. Chaque filament donnera sur les cellules correspondantes deux courants séparés qui seront amplifiés, détectés et mis en opposition.

Examinons la forme du courant résultant (fig. 4).

En composant les deux courants on voit que l'on obtient un courant qui change de sens et s'annule pour la moyenne des températures des deux filaments. Ce courant envoyé sur un régulateur de température de conception habituelle (régulateur à palpeur) coupera le courant de chauffage du four si l'aiguille dévie dans un sens et le rétablira si l'aiguille dévie en sens inverse. Il suffit que la position d'équilibre de l'aiguille soit au milieu de l'appareil. L'appareil sert alors d'indicateur de zéro et n'a pas besoin d'être gradué.

En réalité il y a toujours une distorsion d'amplification et de détection, ainsi qu'une modulation résiduelle au moment de l'équilibre de température.

On obtient des courbes de la forme (fig. 5).



I_1 : intensité correspondant au filament le plus froid.

I_2 : Intensité correspondant au filament le plus chaud.

Fig. 5.

Un tel appareil peut fonctionner sans interruption pendant plusieurs heures et maintenir une température à $\pm$ 5° près.

Pour plus de sûreté on a vérifié les températures à l'aide d'un pyromètre à coins absorbants et à filament disparaissant de G. Ribaud.

Le four ayant été préalablement chauffé à haute température, aucune fumée n'est venue troubler l'intensité du flux lumineux pendant les essais.

IV. — MÉTHODES D'ANALYSE

a) Analyse thermique.

Dosage du quartz

L'identification et le dosage du quartz dans un mélange pulvérulent ont été faits par analyse thermique différentielle précise de la transformation :

quartz α → quartz β à 573°.

L'appareil utilisé est du même principe que celui de F. Trombe (²).

Description de l'appareil. — Cet appareil se compose d'une masse cylindrique en aluminium dans laquelle on a percé trois cavités tubulaires, de même diamètre à égale distance de l'axe (fig. 6).

Dans deux de ces cavités se trouvent enfoncés jusqu'à mi-hauteur deux thermocouples en opposition du type chromel-alumel : soit A et B.

La troisième cavité C contient également un thermocouple chromel-alumel relié à un indicateur de température. Ce thermocouple permet de mesurer à chaque instant la température du four. Il suffit de remplir cette cavité C d'une substance inerte quelconque : de la silice vitreuse par exemple.

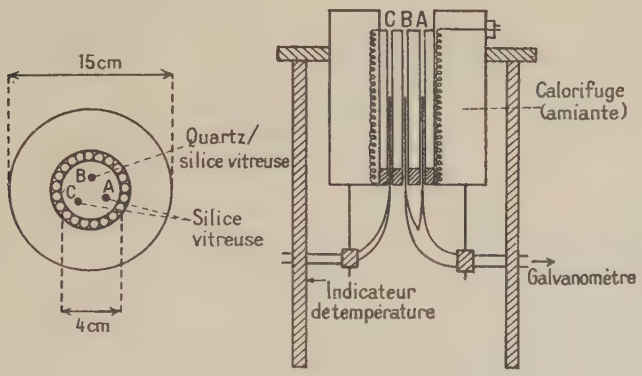


Fig. 6.

Dans l'une des autres cavités : A, on met de la silice vitreuse broyée en poudre fine. Dans l'autre cavité B on met le mélange de quartz à analyser. Les cavités A et B étant par construction sur un même isotherme, le galvanomètre ne doit enregistrer aucune déviation au cours du chauffage. Pratiquement il n'en est pas ainsi, à cause des dissymétries inévitables : chauffage mal réparti, calorifugeage non symétrique.

Les poudres fines employées ont toujours la même granulométrie, afin d'éliminer les erreurs possibles dues aux différences de conductibilité. Nous avons opéré sur une granulométrie 120-200.

Les couples sont fixés, une fois pour toutes, à la partie inférieure des cavités tubulaires, et le four peut pivoter autour d'un axe horizontal, afin de pouvoir être vidé facilement. Dans ces conditions le four reste semblable à lui-même pour tous les essais que l'on peut alors comparer.

Dans l'appareil de F. Trombe, la cavité contenant le quartz est

située au centre du four et le couple en opposition, excentré. Cette disposition a l'avantage d'un chauffage parfaitement symétrique de la cavité contenant le mélange à analyser, mais la position excentrée du couple en opposition introduit une différen e de température telle que le galvanomètre en série sur le thermocouple différentiel donne une déviation très forte lorsque la température du four croît. Ceci exige la présence d'un deuxième couple différentiel placé de telle façon que la force électromotrice soit fonction de la vitesse de chauffe et se retranche de celle du premier couple différentiel. Dans notre dispositif de comparaison le chauffage de la matière est moins régulier, mais la différence de température entre le mélange et la silice vitreuse est théoriquement nul par suite de la symétrie de l'appareil.

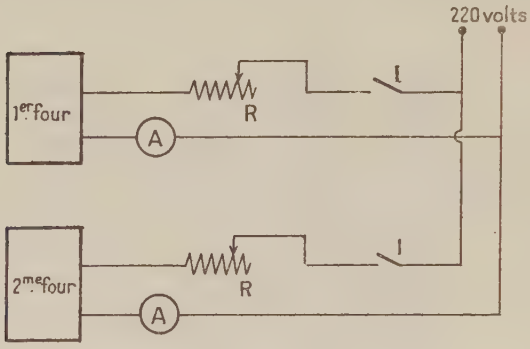


Fig. 7.

Au début de notre étude nous n'avions qu'un seul four du type précédemment décrit. Un second nous a été rapidement nécessaire pour l'analyse des échantillons.

Ces deux fours sont construits sur le même modèle et donnent sensiblement les mêmes vitesses de chauffe. Ils ont été montés d'après le schéma ci-dessus (fig. 7).

Un inverseur tétrapolaire à deux directions permet de relier le galvanomètre et le thermocouple indicateur de température tantôt au premier four, tantôt au second.

Etalonnage de l'appareil. — On considère le premier four par exemple : on prépare les mélanges suivants :

1°	5	o/o	de quartz	+ 95	o/o	de silice vitreuse	
2°	10	»	»	+ 90	»	»	»
3°	20	»	»	+ 80	»	»	»
4°	30	»	»	+ 70	»	»	»
5°	40	»	»	+ 60	»	»	»
6°	50	»	»	+ 50	»	»	»
7°	60	»	»	+ 40	»	»	»
8°	70	»	»	+ 30	»	»	»
9°	80	»	»	+ 20	»	»	»
10°	90	»	»	+ 10	»	»	»
11°	95	»	»	+ 5	»	»	»

de granulométrie 120-200.

Soit le mélange (1) 5 o/o de quartz + 95 o/o de silice vitreuse; on remplit le tube B du mélange, puis on remplit les tubes A et C de silice vitreuse de granulométrie 120 200, on chauffe le four jusqu'à 650° environ en ayant soin de ne pas dépasser cette température très voisine de la température de fusion de l'aluminium.

Pour la silice vitreuse, l'élévation de température en fonction du temps donnerait une courbe de la forme (1) (fig. 8) (corps sans transformation allotropique), alors que pour le quartz (2) la courbe des

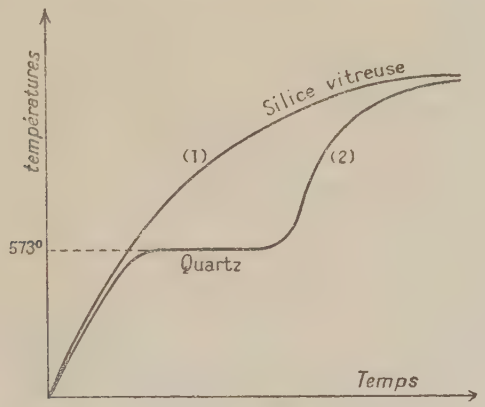


Fig. 8.

températures en fonction du temps présente un palier pour 573° C. palier dû à la transformation quartz $\alpha \rightarrow$ quartz β qui s'accompagne comme l'ont montré White et E. S. Larsen (2) d'une absorption de chaleur. Les thermocouples en opposition permettent de mesurer cette différence de température.

Pour chaque essai on note :

le temps,

la température,

la déviation maximum du galvanomètre.

On trace la courbe des déviations du galvanomètre en fonction de la température. On obtient une courbe de la forme (fig. 9).

A 573° il se produit une déviation maximum D. Si la silice vitreuse et le mélange quartz/silice vitreuse sont dans les cavités convenables on obtient une courbe qui après la transformation présente un palier très net. On a ainsi D sans aucune ambiguïté.

Cette déviation D dépend du pourcentage de quartz contenu dans le mélange. Elle dépend aussi de la vitesse de chauffe et de la sen-

(2) *Am. J. of Sciences*, 27 (1909), 435; *Z. Anorg. Chem.*, 68 (1910), 355.

sibilité du galvanomètre. Celui-ci doit être très sensible pour suivre les variations de la différence de température entre les couples A

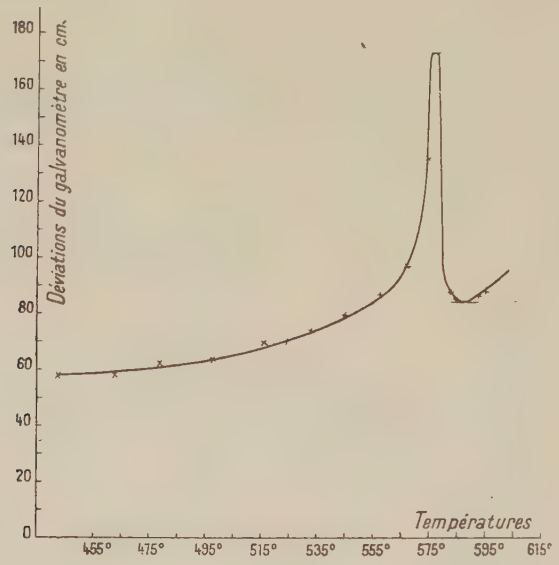


Fig. 9.

et B. Il doit être suffisamment peu amorti pour suivre les variations de cette différence de température ; variations qui ont lieu dans un temps très court.

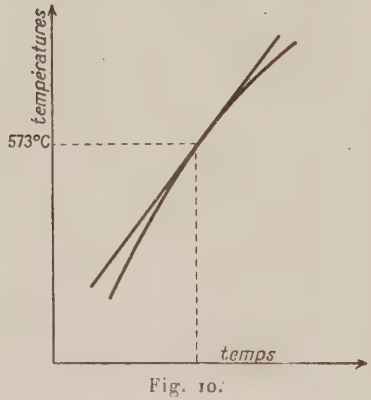


Fig. 10.

Afin de pouvoir comparer les déviations du galvanomètre en fonction du temps et de la température, on cherche pour chaque déviation D la dérivée $\frac{dT}{dt}(573^\circ)$ (T = température, t = temps).

Pour cela on trace pour chaque essai la courbe de montée en température du four en fonction du temps et on prend le coefficient angulaire de la tangente pour T = 573° C. (fig. 10). La vitesse de chauffe est comprise entre 6° et 9° C. par minute. Pour chaque échantillon on fait varier cette vitesse, ce qui revient à faire varier les valeurs de $\frac{dT}{dt}(573^\circ)$.

On trace alors la courbe des variations de la déviation D en fonction de $\frac{dT}{dt}$. En recommençant pour chaque mélange on obtient les courbes d'étalonnage de l'appareil (fig. 11).

Ces courbes d'étalonnage sont celles du premier four que nous avons construit. La vitesse de chauffe de ce four pouvait varier entre 6° et 9° C. par minute.

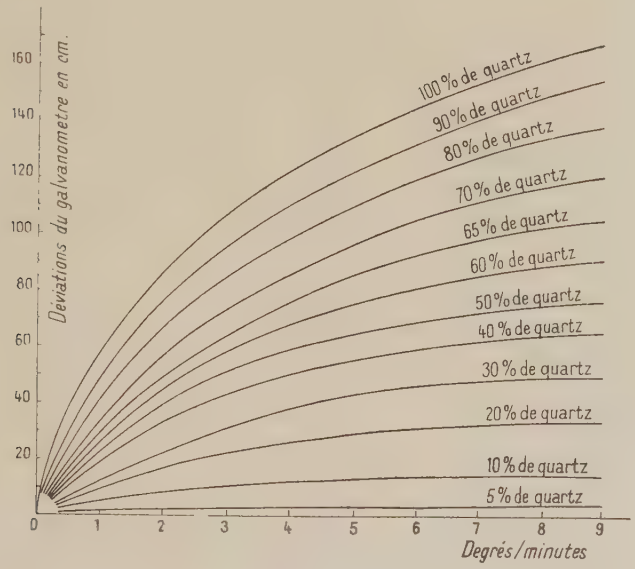


Fig. 11.

En réalité dans le cours de notre étude il nous est arrivé d'avoir à refaire le four ou d'en changer la résistance. Dans tous les cas la vitesse de chauffe des différents fours n'a jamais dépassé 13° C. par minute au maximum et 6° C. par minute au minimum.

Approximation des mesures. — Si l'on considère les courbes des déviations du galvanomètre en fonction des vitesses de chauffe (fig. 11) on remarque que jusqu'à 50 o/o de quartz environ c'est-à-dire pour une déviation de l'ordre de 70 mm. les courbes tendent vers un palier.

Dans ces conditions pour des vitesses de chauffe comprises entre 6° et 9° C. par minute l'erreur relative faite sur la déviation semble à première vue moins grande que pour les grands pourcentages de quartz. On peut supposer d'après l'allure des courbes que pour les grandes déviations les courbes tendent vers un palier pour une vitesse de chauffe plus grande que 9° par minute.

Par la suite nous avons diminué la longueur de la résistance chauffante de façon à avoir une montée en température plus rapide (jusqu'à 13° par minute) mais dans ce cas l'expérience montre que les déviations sont moins grandes.

En effet la résistance chauffant plus rapidement, la différence de température introduite par la transformation du quartz sur les deux couples en opposition est masquée par la montée en température du four.

En augmentant la longueur de la résistance chauffante on obtiendrait des courbes d'allure plus rapide que celles de la figure 11. Dans ce cas la déviation du galvanomètre en fonction de la température atteint son maximum moins rapidement et l'on risque d'introduire d'autres erreurs.

De plus, la longueur de la résistance chauffante est conditionnée par la construction du four : on ne pourrait l'augmenter indéfiniment. Il faut également que la déviation maximum correspondant à 100 o/o de quartz puisse être lue dans les limites de l'échelle du galvanomètre.

L'expérience montre que les meilleures conditions de montée en température du four sont comprises entre 6° et 10° par minute ; la déviation maximum pour 100 o/o de quartz étant comprise entre 150 et 200 mm.

Dans ce cas la plus petite valeur décelable à l'appareil est environ 4 o/o de quartz.

On compte donc une erreur absolue de 4 o/o au maximum.

On ne peut dire que l'erreur relative soit plus faible pour les petits ou pour les grands pourcentages de quartz car les dosages se font toujours par comparaison.

L'étalonnage a été vérifié de temps en temps. Cette vérification nous a montré que les fours et le galvanomètre restaient semblables à eux-mêmes.

Dosage de la cristobalite

Nous avons étendu cette méthode à l'identification et au dosage de la cristobalite. Le mélange à analyser est placé dans la cavité précédemment réservée au mélange de quartz à doser.

Ici se présente une difficulté. L'expérience montre que deux cristobalites de même densité et donnant en première approximation les diagrammes de rayons X caractéristiques de la cristobalite ne se comportent pas forcément de la même façon dans l'appareil différentiel précédemment décrit.

La méthode d'analyse thermique différentielle étant essentiellement une méthode comparative il est nécessaire de trouver une cristobalite étalon se comportant comme la cristobalite de nos échantillons.

Choix d'une cristobalite étalon. — Pour cela nous avons étudié la transformation :

$$\text{cristobalite } \alpha \rightarrow \text{cristobalite } \beta$$

par analyse thermique différentielle.

1° Pour une cristobalite obtenue par dévitrification de la silice vitreuse.

2° Pour une cristobalite recueillie sur la croûte d'un lingot de quartz fondu.

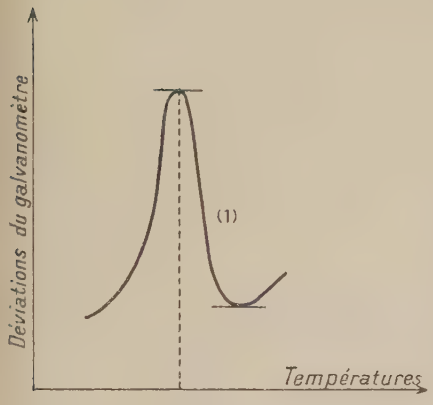


Fig. 12.

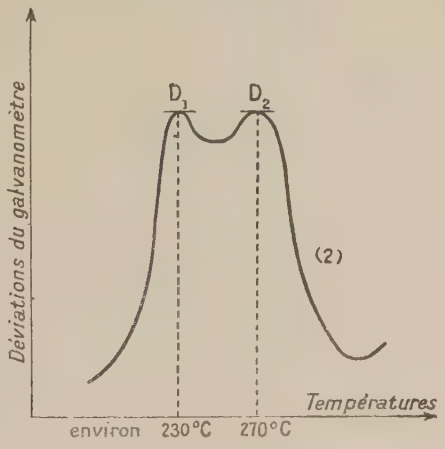


Fig. 13.

La cristobalite obtenue par dévitrification de la silice vitreuse a été grattée à l'intérieur d'un tube de silice vitreuse partiellement dévitrifié ; on broie cette cristobalite à environ 120-200 et on analyse à l'appareil différentiel.

La cristobalite recueillie sur un lingot de quartz provenait d'un quartz fondu sous vide et maintenu deux heures entre 1 500° et 1 600°.

Dans le cas de la cristobalite formée à partir de quartz chauffé à 1 600° la courbe des déviations du galvanomètre en fonction de la température présente l'allure suivante (fig. 12).

D'autre part la cristobalite formée par dévitrification de la silice vitreuse donne les résultats suivants (fig. 13 et 14).

Les expériences ont montré qu'en chauffant à 1 600° pendant deux heures environ le produit présentant une courbe de la forme (2) on obtient un corps donnant une courbe de la forme (1). Cette nouvelle courbe (fig. 15) présente un maximum vers 250°, température intermédiaire entre les températures 230° et 270° correspondant aux deux maxima de la courbe (2). De plus cette nouvelle déviation (1) ne

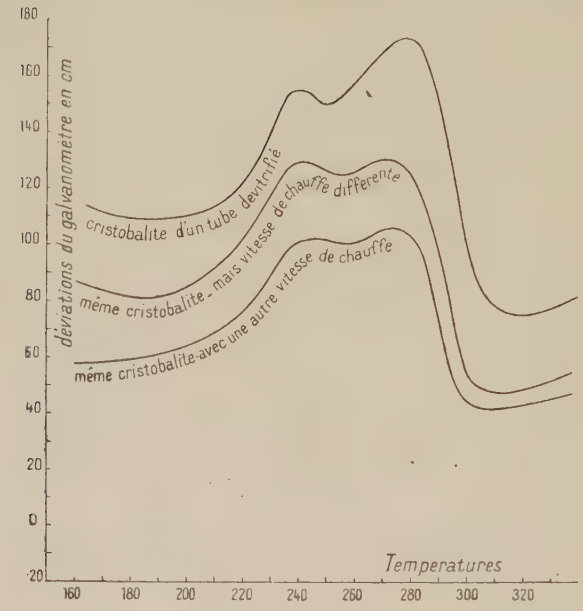

Déviations du galvanomètre en cm
cristobalite d'un tube devitrifié
même cristobalite - mais vitesse de chauffe différente
même cristobalite avec une autre vitesse de chauffe
Temperatures

Fig. 14.

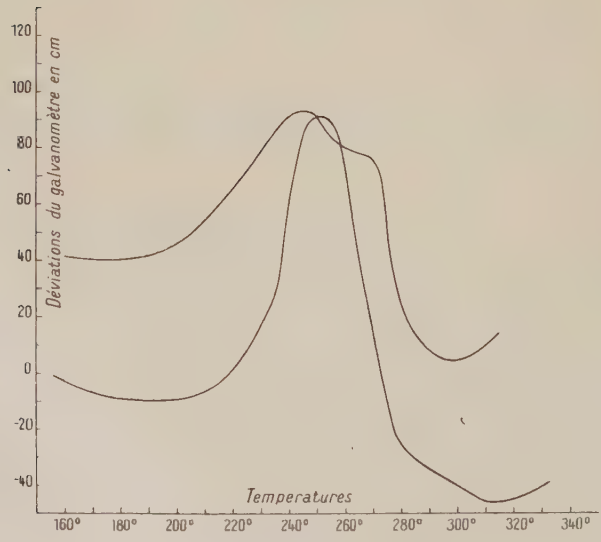

Déviations du galvanomètre en cm
Temperatures

Fig. 15.

dépasse jamais la plus grande des déviations correspondant à l'un des deux maxima.

Peu d'auteurs signalent ces anomalies. Cependant Sosman (4) cite :

« Les facteurs intervenant pour la température de transformation « de la cristobalite sont :

« 1° La température à laquelle la cristobalite a été formée :

« cristobalite formée à 1 100° :

« cristobalite $\alpha \rightarrow$ cristobalite β ; point de transformation à 230°.

« cristobalite formée à 1 600° :

« cristobalite $\alpha \rightarrow$ cristobalite β : point de transformation à 270°.

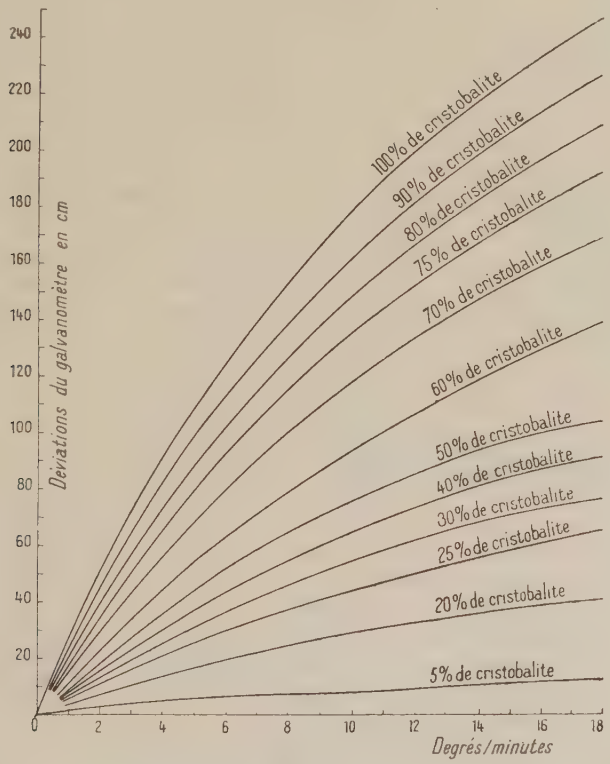


Fig. 17.

« 2° La matière première qui a servi à la formation de cristobalite.

En effet nous avons trouvé :

Pour la cristobalite formée à partir de 1 600° ; température de transformation : 270°.

(4) Sosman, *The properties of silica*, 126 et 312.

Pour la cristobalite formée à partir de silice vitreuse et chauffée à 1 600° ; température de transformation : environ 250°.

Les spectres de rayons X réalisés avec le rayonnement K_α du cuivre sont un peu différents (fig. 16 : voir planche I).

Pour un même temps de pose, le spectre de la cristobalite préparée à partir du quartz est riche en raies ce qui révèle une cristallisation parfaite.

Au contraire la cristobalite provenant de la silice vitreuse donne un diagramme peu riche en raies d'où une cristallisation imparfaite.

De cette étude on tire les conclusions suivantes :

Chaque fois que l'on sera en présence d'une cristobalite mal cristallisée, fournissant des diagrammes de rayons X à raies élargies et peu nombreuses, le point de transformation de la forme α en β sera inférieur à 270° et chaque fois que l'on aura une cristobalite bien cristallisée donnant des diagrammes de rayons X riches en raies fines, le point de transformation se placera à 270°.

Dans certains échantillons nous pourrons avoir un mélange de microcristaux et de cristaux plus gros. Dans ce cas on aura plusieurs points de transformation compris entre 230° et 270° C.

L'existence de cette zone de transformation ne permet pas alors le dosage de la cristobalite par analyse thermique différentielle.

Nous ne pourrons comparer à l'aide de l'appareil différentiel que des cristobalites bien cristallisées formées à partir de quartz.

Etalonnage de l'appareil. — On opère exactement comme pour le quartz. La cristobalite à analyser étant placée dans la cavité précédemment réservée au mélange de quartz à doser.

L'étalonnage de l'appareil exige une cristobalite 100 o/o. Pour en obtenir nous avons chauffé pendant deux heures et quinze minutes un quartz contenant 1 o/oo de magnésie. L'expérience montre que dans ces conditions la cristobalite obtenue donne la plus grande déviation possible à l'appareil et les diagrammes de rayons X révèlent une cristobalite bien cristallisée.

C'est cette cristobalite qui a servi à étalonner l'appareil. Comme pour le quartz on a une série de courbes étalon et ces courbes correspondent à un pourcentage connu de cristobalite (fig. 17).

Conclusion. — L'appareil permettra donc de doser un pourcentage de cristobalite inconnu dans un mélange, à condition que la cristobalite analysée ait son point de transformation vers 270°.

Ce qui a été dit pour l'approximation des mesures dans les dosages des pourcentages de quartz s'applique aussi à la cristobalite. Mais dans ce cas les meilleures conditions de montée en température du four sont comprises entre 9° et 17° par minute, la déviation maximum pour 100 o/o de cristobalite étant 350 à 500 mm.

Pratiquement l'erreur absolue est de ± 4 o/o au maximum. Comme

pour le quartz on ne peut dire que l'erreur relative soit plus faible pour les petits ou pour les grands pourcentages de cristobalite car les dosages se font toujours par comparaison.

L'étalonnage a été vérifié de temps en temps. Cette vérification nous a montré que les fours et le galvanomètre restaient semblables à eux-mêmes.

b) Mesure des densités.

Densité dans le tétrachlorure de carbone

Le procédé de mesure choisi est celui de la balance hydrostatique. On opère sur une poudre propre, lavée à l'acide chlorhydrique pour enlever les impuretés introduites au broyage après le traitement thermique puis à l'eau pour enlever par flottage les particules trop fines. On met la poudre sèche dans une petite coupelle et on mesure la poussée lorsqu'on plonge la coupelle dans du tétrachlorure de carbone à une température T (fig. 18) [5].

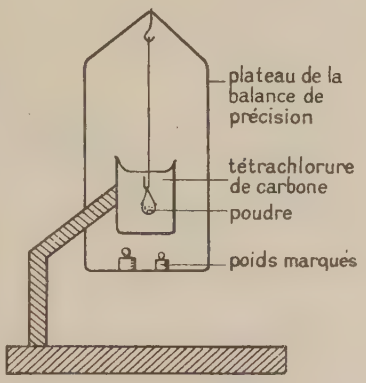


Fig. 18.

Pour cela on doit connaître la densité du tétrachlorure en fonction de la température.

On la détermine à l'aide de la coupelle qui sert ensuite pour la mesure des densités des poudres.

Soit :

m_a la masse de la coupelle dans l'air et m_l sa masse dans le tétrachlorure,

x sa densité,

a la densité de l'air, soit environ 1/700,

d étant la densité du tétrachlorure à une température T.

On a :

$$d = \frac{m_a - m_l}{m_a}(x - a) + a.$$

Or $\frac{m_a}{x - a}$ n'est autre que le volume de la coupelle. On détermine ce

[5] F. Trombe, *Ann. Chim.* [11] (nov. 1936), 90.

volume une fois pour toutes dans l'eau dont on connaît la densité à une température t.

On peut ainsi déterminer d à différentes températures et tracer la courbe des densités du tétrachlorure en fonction de la température (fig. 19).

Pour les poudres on suit le même principe en ayant soin de chasser les bulles d'air restant entre les grains après immersion dans le

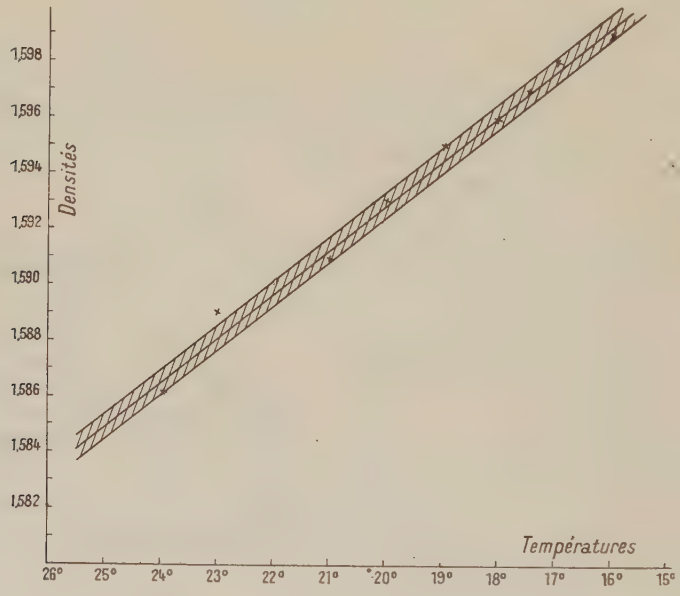


Fig. 19.

liquide, à l'aide d'un fil métallique très fin. On s'arrange également pour que le niveau du liquide arrive toujours au même endroit du fil de suspension. Ce fil étant extrêmement fin on peut considérer les erreurs dues à la capillarité comme négligeables.

Si :

M_a est la masse de la poudre dans l'air,

M_l la masse de la poudre dans le tétrachlorure,

x la densité de la poudre,

d la densité du tétrachlorure.

On a :

$$x = (d - a)\frac{M_a}{M_a - M_l}.$$

Approximation des mesures

Le calcul classique de l'erreur relative faite sur x donne :

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta(d-a)}{(d-a)} + \frac{\Delta M_a}{M_a} + \frac{\Delta(M_a - M_l)}{(M_a - M_l)}.$$

Ce qui donne :

$$\Delta x \# \pm 0{,}001 \text{ pour une densité} \# 2$$

mais d'autres causes d'erreurs sont beaucoup plus importantes :

1° Les grains très fins peuvent être chassés de la coupelle par les mouvements de convection au moment de l'immersion de la coupelle dans le liquide ;

2° Malgré toutes les précautions prises pour chasser les bulles d'air contenues entre les grains il peut toujours en rester, ce qui donne une erreur sur le poids mesuré ;

3° Des inclusions gazeuses peuvent rester à l'intérieur des grains, malgré leur finesse ce qui fausse également le résultat.

Ceci explique la diversité des résultats obtenus quant au troisième chiffre après la virgule. Nous laisserons tomber ce troisième chiffre.

Analyse quantitative des échantillons a l'aide des mesures de densité

Cas de deux constituants. — Lorsque l'échantillon contient deux constituants : silice vitreuse et quartz par exemple, on peut, connaissant la densité de la silice vitreuse et du quartz, en déduire d'après la densité trouvée pour le mélange le pourcentage des deux constituants.

Soit d la densité trouvée,

2,20 la densité de la silice vitreuse et x le o/o de silice vitreuse,

2,65 la densité du quartz et y le o/o de quartz.

On a :

$$\begin{cases} \dfrac{100}{d} = \dfrac{x}{2{,}20} + \dfrac{y}{2{,}65} \\ 100 = x + y. \end{cases}$$

D'où :

$$x = \frac{100.(2{,}65 - d).2{,}20}{d.(2{,}65 - 2{,}20)}.$$

Calcul de l'erreur. — Le calcul de l'erreur donne :

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{2\Delta d}{d} \qquad 2.0{,}001 = 0{,}002.$$

Pratiquement pour les raisons données dans le paragraphe précédent nous laisserons tomber le troisième chiffre.

Conclusion. — Cette méthode a permis de vérifier les premières analyses faites par analyse thermique différentielle dans le cas de deux constituants. Par la suite nous l'avons abandonnée car elle est moins rapide que l'analyse thermique.

Cas de trois constituants. — Lorsque le mélange contient trois constituants : silice vitreuse, cristobalite et quartz par exemple, la mesure de la densité ne suffit plus pour déterminer le pourcentage des trois constituants. On mesure le pourcentage de quartz par analyse thermique différentielle.

Prenons un exemple : soit un échantillon contenant du quartz, de la silice vitreuse et de la cristobalite. On trouve pour cet échantillon une densité $d = 2{,}365 \pm 0{,}001$.

La détermination du o/o de quartz donne 28 o/o de quartz $\pm$ 4 o/o.

On a dans le mélange :

28 o/o de quartz + 72 o/o de (cristobalite + silice vitreuse)
densité du total 2,365.

Connaissant la densité du quartz : 2,65 on en déduit la densité du mélange (cristobalite + silice vitreuse). Soit δ :

On a :

$$\frac{100}{2{,}365} = \frac{72}{\delta} + \frac{28}{2{,}65}. \qquad (1)$$

On trouve $\delta = 2{,}27$.

Sachant que la densité de la silice vitreuse est 2,20 et celle de la cristobalite 2,31 on en déduit la quantité de cristobalite et de silice vitreuse contenue dans le mélange.

Soit : y le o/o de cristobalite et z le o/o de silice vitreuse.

$$\frac{72}{2{,}27} = \frac{y}{2{,}31} + \frac{z}{2{,}20}.$$

D'où : $y = 46{,}6$ o/o, $z = 25{,}4$ o/o.

En résumé on a dans le mélange : 28 o/o de quartz ; 46,6 o/o de cristobalite ; 25,4 o/o de silice vitreuse.

Calcul de l'erreur. — De l'équation (1) on tire :

$$\delta = \frac{(2{,}365)(2.65)(72)}{(2{,}65)(100) - (2{,}365)(28)}.$$

En admettant que l'erreur faite sur 2,365 soit de $\pm$ 0,001 et l'erreur

sur le pourcentage de quartz $\pm$ 4 o/o, on voit que l'erreur commise sur 2,365 est négligeable par rapport à l'erreur de 4 o/o sur le quartz.

Calculons les valeurs extrêmes trouvées pour δ :

a) On prend 28 o/o + 4 o/o de quartz, soit : 32 o/o de quartz, 68 o/o du mélange (silice vitreuse + cristobalite).

On trouve : $\delta = 2{,}251$.

$y = 32{,}3$ o/o de cristobalite
$z = 35{,}7$ o/o de silice vitreuse

b) On prend 28 o/o — 4 o/o de quartz, soit : 24 o/o de quartz, 76 o/o de mélange (silice vitreuse + cristobalite).

On trouve : $\delta = 2{,}287$.

$y = 60{,}7$ o/o de cristobalite
$z = 15{,}3$ o/o de silice vitreuse.

Conclusion. — Ce calcul montre que l'on ne peut attendre aucune précision de cette méthode. Nous l'avons abandonnée.

Pour analyser les mélanges contenant les trois variétés de silice : quartz, cristobalite, silice vitreuse (la tridymite se rencontre très rarement), nous avons dosé directement par analyse thermique différentielle, d'une part le quartz et d'autre part la cristobalite. Le pourcentage de silice vitreuse s'obtient alors par différence.

c) Spectres de rayons X.

Les diagrammes ont été faits par M. J. Wyart. Ils ont été obtenus par la méthode classique de Debye et Scherrer et de Hull pour l'analyse des poudres cristallines avec un tube à anticathode de cuivre utilisant le rayonnement K_α du cuivre ($\lambda = 1{,}538$ Å).

Les temps de pose ont toujours été les mêmes pour tous les échantillons afin de rendre les résultats comparables.

Les diagrammes ont servi à vérifier un certain nombre de nos essais quant à la présence ou à l'absence de quartz et de cristobalite.

V. — RÉSULTATS

a) Étude du quartz pur.

L'étude des échantillons de quartz pur a donné les résultats suivants :

Température	Temps de chauffage du quartz pur	Densité	o/o de quartz restant déduit de la mesure de densité	o/o de quartz restant trouvé par analyse thermique différentielle
1 630° ± 10°	1/4 heure	2,53	77	72
	1/2 heure	2,45	60	58
	1 heure	2,35	38	37
	2 heures	2,23	8	2
1 600° ± 10°	1/2 heure	2,45	70	74
	1 heure	2,43	56	60
	1 h 1/2	2,41	52	55 et 54
	2 h. 1/2	2,28	21	30
	4 heures	2,23	8	5

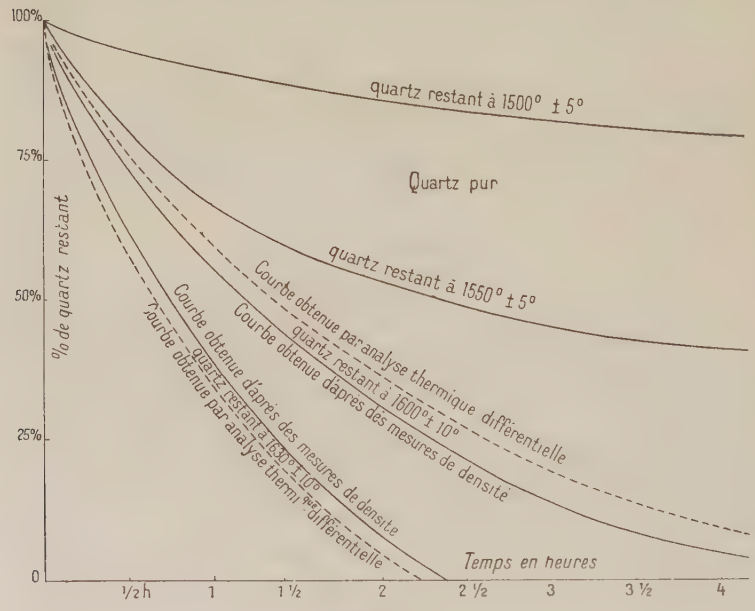


Fig. 20.

Le pourcentage complémentaire est constitué pour chaque essai par de la silice vitreuse.

On porte sur un graphique le pourcentage de quartz restant en fonction du temps de chauffage; on trace d'une part la courbe des pourcentages de quartz restant obtenus à partir d'une mesure de

densité et d'autre part, la courbe des pourcentages de quartz restant obtenus par analyse thermique différentielle. On a pour la même température deux courbes très voisines (fig. 20). Dans les essais suivants nous avons abandonné les mesures de densité qui donnent sensiblement les mêmes résultats que l'analyse thermique différentielle.

D'autre part dans cette première série d'essais l'approximation de la température est de $\pm$ 10° car le régulateur de température utilisé par la suite n'était pas encore au point. Nous avions maintenu la température de la façon la plus rigoureuse possible en le surveillant d'une façon constante. Les essais suivants à 1 550° et à 1 500° ont été faits avec une approximation de $\pm$ 5° à l'aide du régulateur de température de M. G. Bouchet décrit dans un chapitre précédent.

Pour 1 500° et 1 550° nous avons obtenu les résultats suivants :

Température	Temps de chauffage du quartz pur	o/o de quartz restant dosé directement au différentiel
1 500° $\pm$ 5°	1/2 heure	95
	1 heure	92
	2 heures	86
	3 heures	82
	4 heures	79
1 550° $\pm$ 5°	1/2 heure	80
	3/4 heure	72
	1 h. 1/2	70
	2 heures	69
	3 heures	47
	4 heures	37

On porte sur le graphique précédent les courbes des pourcentages de quartz en fonction du temps de chauffage (fig. 20).

On a une série de courbes montrant l'importance de la transformation du quartz en silice vitreuse à haute température en fonction du temps.

Conclusion. — D'après ces courbes on voit que le point de fusion commençante du quartz est sûrement inférieur à 1 500° car à cette température il y a encore transformation du quartz en silice vitreuse.

On voit également que le chauffage du quartz pur à une température supérieure à sa température de fusion commençante pendant un temps quelconque donne toujours la transformation :

quartz → silice vitreuse

sans formation d'une autre variété allotropique de la silice.

Spectres de rayons X

Les spectres de rayons X ont été faits pour deux échantillons pris au hasard et montrent :

— Pour le quartz pur chauffé 1 h. 1/2 à 1 600° ± 10° la présence de silice vitreuse. On voit encore très nettement les raies du quartz.

— Pour le quartz chauffé 2 heures à 1 630° ± 10° des traces de quartz avec le verre de silice (fig. 21, voir Planche I).

Ces résultats confirment qualitativement d'une manière certaine les résultats de l'analyse thermique différentielle.

b) Étude des transformations du quartz en présence de faibles quantités d'impuretés.

Alumine.

Nous avons surtout étudié les transformations du quartz en présence de 1 o/oo de Al_2O_3.

On introduit 1 o/oo de Al_2O_3 dans les échantillons de quartz pur de la façon suivante :

On prépare une liqueur titrée de chlorure d'aluminium par dissolution d'une quantité connue d'aluminium pur dans de l'acide chlorhydrique pur. Pour plus de sûreté on fait un dosage d'aluminium sur la liqueur. Puis dans une quantité connue de quartz on verse la quantité nécessaire de liqueur pour introduire 1 o/oo en poids de Al_2O_3. On ajoute un peu d'eau afin de répartir le chlorure d'aluminium sur la surface des grains puis on précipite par la quantité calculée d'ammoniaque afin de ne pas introduire de sels d'ammonium dans la poudre.

L'alumine se trouve précipitée au sein du quartz à l'état de $Al(OH)_3$, on sèche au bain de sable.

On a ainsi une poudre contenant 1 o/oo de Al_2O_3 parfaitement répartie sur la surface des grains.

On fait des traitements thermiques à 1 450°, 1 500°, 1 525°, 1 550°, 1 600°, 1 630° C. ± 5° à l'aide des appareils précédemment décrits.

L'analyse thermique différentielle donne les résultats suivants.

Température	Temps de chauffage du quartz + 1 o/oo de Al_2O_3	o/o de cristobalite formée dosée directement au différentiel	o/o de quartz restant dosé directement au différentiel	o/o de SiO_2 vitreuse formée calculée par différence
1 450° ± 5°	1/2 heure	0	84	16
	1 heure	0	76	24
	1 h. 1/2	0	77	23
	2 heures	0	64,5	35,5
	2 h. 1/2	0	56	44
	3 heures	0	52	48
	4 heures	0	46,5	53,5
1 500° ± 5°	1/2 heure	0	83	17
	1 heure	0	70	30
	1 h. 1/2	0	60	40
	2 heures (— 10 minutes)	5	55	40
	2 h. 1/2	10	40	50
	3 heures	22	30	48
	4 heures	39	22	39
1 525° ± 5°	35 minutes	0	80	20
	3/4 heure	0	84	16
	1 heure	0	72	28
	2 heures	5	55	40
	2 h. 1/2	26	35	39
	3 heures	24	35	41
	4 heures	46	25	29
1 550° ± 5°	1/2 heure	0	72	28
	1 heure	0	55	45
	1 heure	0	60	40
	1 h. 1/2	0	48	52
	2 heures	26	41	33
	2 h. 1/2	49	22	29
	3 heures	53	19	28
	4 heures	71	4	25
1 600° ± 5°	1/4 heure	0	77	23
	1/2 heure	0	70	30
		0	65	35
	3/4 heure	0	46	54
	1 heure	0	30	70
	1 h. 1/2	0	30	70
	1 h. 3/4	0	5	95
	2 heures	0	1	99
	4 heures	18	3	79
1 630° ± 5°	1/4 heure	0	52	48
		0	52	48
	1/2 heure	0	27	73
	3/4 heure	0	7	93
	1 heure	0	2	98
	1 h. 1/4	0	1	99
	1 h. 1/2	0	0	100
	2 h. 3/4	0	2	98

Nous avons également étudié les transformations du quartz + 1 o/ooo de Al_2O_3 à 1 600° ± 5°. Nous avons obtenu les résultats suivants :

Température	Temps de chauffage du quartz + 1 o/ooo de Al_2O_3	o/o de cristobalite formée dosée directement au différentiel	o/o de quartz restant dosé directement au différentiel	o/o de SiO_2 vitreuse formée calculée par différence
1 600° ± 5°	1/4 heure	72	0	28
		81	0	19
	3/4 heure	50	0	50
		60	0	40
	1 heure	54	0	46
		46	0	54
	1 h. 1/2	23	0	77
	2 heures	4	0	96

On porte sur un graphique le pourcentage de quartz restant en fonction du temps de chauffage pour tous les essais effectués (fig. 22).

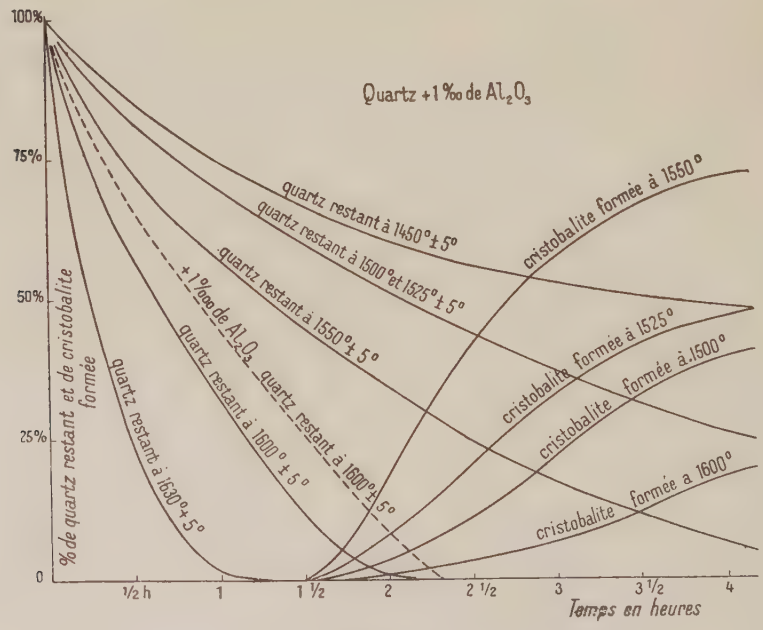


Fig. 22.

Interprétation des résultats

Quartz en présence de 1 o/oo de A_2IO_3

Courbes des pourcentages de quartz restant et de cristobalite formée en fonction du temps de chauffe. — Comme pour le quartz pur les courbes des pourcentages de quartz restant montrent que la vitesse de transformation :

quartz → silice vitreuse

croît à mesure que s'élève la température, mais la présence de faibles quantités d'alumine augmente cette vitesse de transformation.

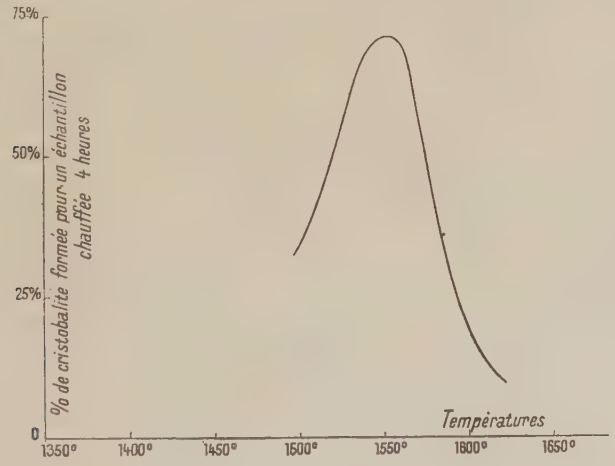


Fig. 23.

En effet on constate que :

— La courbe de transformation du quartz + 1 o/oo de Al_2O_3 à 1 550° coïncide avec la courbe de transformation du quartz pur à 1 600°.

— La courbe de transformation du quartz + 1 o/oo de Al_2O_3 à 1 600° coïncide avec la courbe de transformation du quartz pur à 1 630°.

En présence de cette faible quantité de Al_2O_3 il y a apparition de cristobalite au bout de 1 h. 1/2 de chauffe quelle que soit la température à laquelle on opère.

En considérant les courbes des pourcentages de cristobalite formée pour les différentes températures en fonction du temps de chauffe, on voit qu'il y a un maximum de production de cristobalite à 1 550° (fig. 22).

On peut déduire de ce graphique la courbe des pourcentages de cristobalite formée en fonction de la température pour un temps donné de chauffe. On obtient pour 4 heures par exemple la courbe suivante (fig. 23).

Cette courbe met en évidence le maximum de formation de la cristobalite à 1 550°.

Nous avons essayé d'expliquer ce phénomène de la façon suivante : en supposant que la formation de cristobalite se fasse toujours à partir de la surface des grains on peut admettre qu'aux essais effectués à basse température les grains ne fondent pas, ou fondent assez lentement pour que le verre de silice ait le temps de se transformer en cristobalite : d'où le pourcentage élevé de cristobalite. Il est étonnant

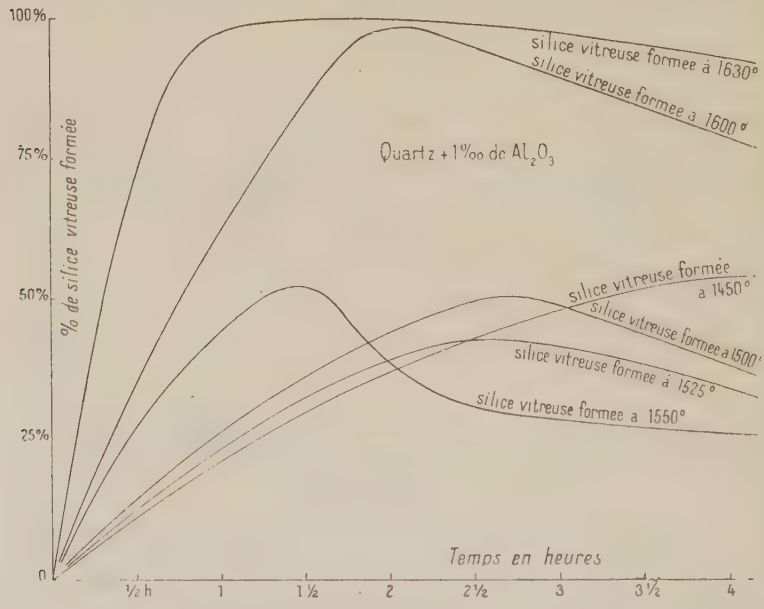


Fig. 24.

que pour les températures plus élevées que 1 600° la cristobalite n'apparaisse pas. Peut-être qu'à ces températures les grains fondent plus rapidement, donnant une masse frittée dont la surface active totale est beaucoup plus petite. Dans ce cas, bien que les températures plus élevées accroissent la vitesse de tranformation en cristobalite les pourcentages de cristobalite obtenus sont beaucoup plus faibles (voir essais à 1 600°/1 630°) à cause de la compensation des deux phénomènes.

Courbes des pourcentages de silice vitreuse formée en fonction du temps de chauffe (fig. 24). — Au-dessus de 1 450°, pour toutes

les températures, les courbes des pourcentages de silice vitreuse présentent un maximum qui atteint 100 o/o de silice vitreuse pour 1 600° et 1630°.

Si on considère le pourcentage de silice vitreuse formée en fonction de la température pour des échantillons chauffés 2 heures, 3 heures et 4 heures, temps pour lesquels les maxima des courbes sont dépassés, on obtient des courbes de la forme (fig. 25), c'est-à-dire que : entre 1 450° et 1 550° environ, la silice vitreuse a tendance à se dévitrifier.

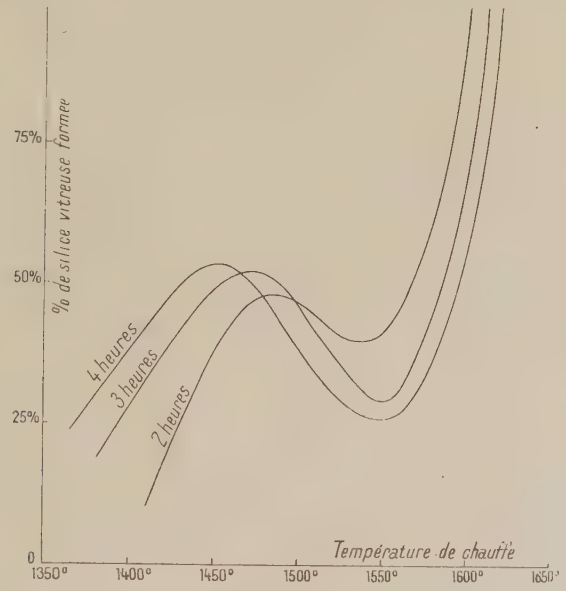


Fig. 22.

L'écart entre le maximum et le minimum semble d'autant plus grand que la température de chauffe augmente.

La distance entre le maximum et le minimum pour un temps donné de chauffe peut être un test de pureté. La courbe correspondant au quartz pur n'a en effet ni maximum ni minimum.

Quartz en présence de 1 o/ooo de Al_2O_3

En présence de ce pourcentage d'Al_2O_3 nous n'avons établi que la courbe correspondant à 1 600° pour différents temps de chauffe. Cette courbe se place entre la courbe 1 600° + 1 o/oo de Al_2O_3 et la courbe correspondant à 1 600° pour le quartz pur (fig. 22).

En extrapolant on peut conclure que l'étude complète du quartz en

présence de 1 o/ooo de Al_2O_3 donnera un réseau de courbes analogues aux courbes obtenues en présence de 1 o/oo de Al_2O_3. C'est pourquoi nous n'avons pas continué cette étude.

Conclusion

De ces résultats on tire les conclusions suivantes :

La présence de faibles quantités d'alumine incorporées dans le quartz pur favorise la vitesse de transformation :

quartz → silice vitreuse

pendant un certain temps de chauffe, puis favorise ensuite la formation de cristobalite par dévitrification de la silice vitreuse formée.

Le point de fusion commençante du quartz en présence de 1 o/oo de Al_2O_3 est considérablement abaissé. En effet la courbe 1 450° + 1 o/oo de Al_2O_3 est encore très éloignée de l'horizontale.

La présence de ce pourcentage de Al_2O_3 abaisse le point de fusion commençante du quartz d'une centaine de degrés.

Zircone.

Nous avons étudié les transformations du quartz en présence de 1 o/oo de ZrO_2.

Comme dans l'étude faite pour l'alumine on prépare une liqueur titrée de nitrate de zirconium de la façon suivante :

On dissout une zircone hydratée trouvée au laboratoire dans de l'acide nitrique pur ; puis on précipite par l'ammoniaque, on lave à l'eau chaude pour éliminer la présence possible des alcalins dans le précipité. On redissout dans l'acide nitrique et on recommence l'opération.

On peut dans la liqueur avoir encore de très faibles quantités de fer, d'aluminium et de celtium On évalue le taux de ces impuretés au maximum à 0,05 o/o du précipité. On les considère comme négligeables.

On prépare une liqueur de nitrate de zirconium dans laquelle on dose ZrO_2 par précipitation de $Zr(OH)_2$ et par calcination du précipité. Puis on fait comme dans l'étude précédente.

Dans une quantité connue de quartz on verse la quantité de liqueur nécessaire pour introduire 1 o/oo en poids de ZrO_2, on ajoute un peu d'eau et on précipite par la quantité calculée d'ammoniaque.

La zircone se trouve précipitée au sein du quartz à l'état de $Zr(OH)_2$, on sèche au bain de sable.

On a ainsi une poudre contenant 1 o/oo de ZrO_2.

On fait les traitements thermiques à 1 500°, 1 550°, 1 600°, 1 650° comme dans l'étude précédente.

L'analyse thermique différentielle donne les résultats suivants :

Température	Temps de chauffage du quartz + 1 o/oo de ZrO_2	o/o de cristobalite formée dosée directement au différentiel	o/o de quartz restant dosé directement au différentiel	o/o de SiO_2 vitreuse formée calculée par différence
1 500° ± 5°	1/2 heure	0	88	12
	1 heure	0	84	16
	1 h. 3/4	0	74	26
	2 heures	0	70	30
	3 heures	0	55	45
	4 heures	0	48	52
1 550° ± 5°	1/2 heure	0	75	25
	3/4 heure	0	72	28
	1 h. 1/4	0	64	36
	1 h. 1/2	0	66	34
	2 heures	10	40	50
	3 heures	5	42	53
	4 heures	34	27	39
	5 heures	58	17	25
1 600° ± 5°	3/4 heure	0	40	60
	1 h. 1/4	0	33	67
	1 h. 3/4	11	30	59
	2 h. 10	20	9	71
	2 h. 3/4	60	5	35
	3 h. 1/2	75	0	25
	4 heures	70	0	30
	5 heures	80	0	20
1 650° ± 5°	1 h. 40	12	0	88
	2 heures	19	0	81
	3 heures	80	0	20
	5 heures	62	0	38

On porte sur un graphique le pourcentage de quartz restant en fonction du temps de chauffe pour tous les essais effectués (fig. 26). On porte également le pourcentage de silice vitreuse formée en fonction du temps de chauffe (fig. 27).

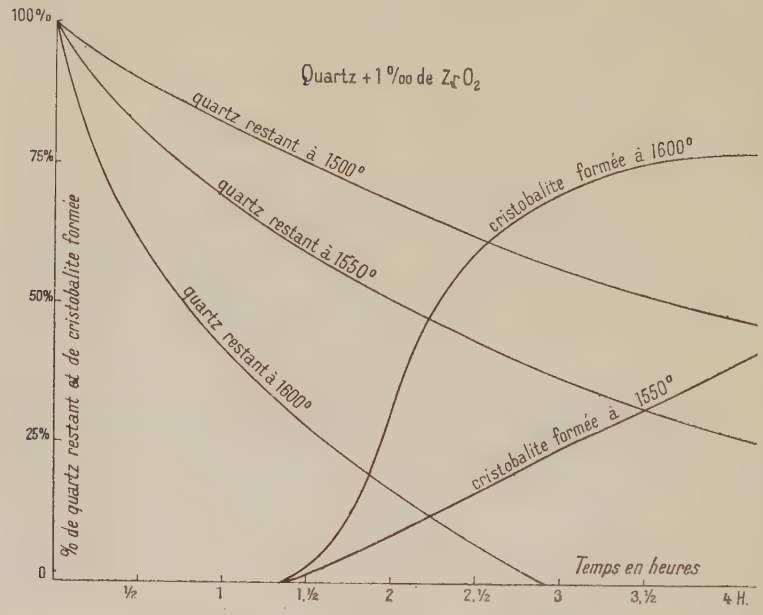

100%
75%
50%
25%
0
% de quartz restant et de cristobalite formée
Quartz + 1 %oo de ZrO_2
quartz restant à 1500°
quartz restant à 1550°
quartz restant à 1600°
cristobalite formée à 1600°
cristobalite formée à 1550°
Temps en heures
½
1
1.½
2
2.½
3
3.½
4 H.

Fig. 26.

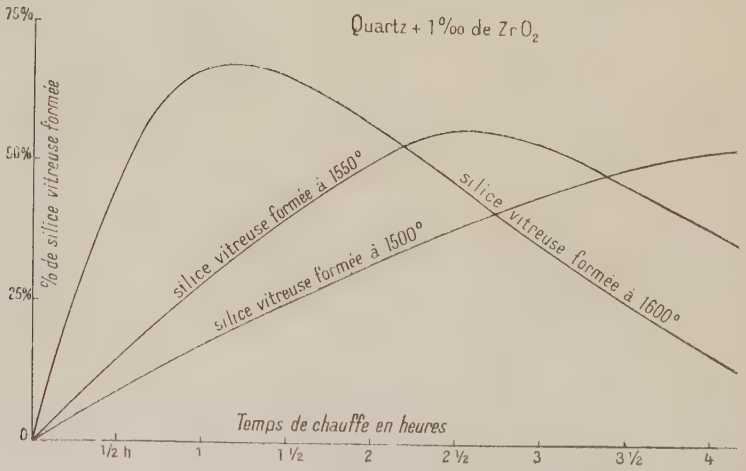

75%
50%
25%
0
% de silice vitreuse formée
Quartz + 1 %oo de ZrO_2
silice vitreuse formée à 1550°
silice vitreuse formée à 1500°
silice vitreuse formée à 1600°
Temps de chauffe en heures
1/2 h
1
1 ½
2
2 ½
3
3 ½
4

Fig. 27.

Interprétation des résultats

Courbes des pourcentages de quartz restant et de cristobalite formée en fonction du temps de chauffe. — Si l'on compare les courbes des pourcentages de quartz restant en présence de zircone et les courbes correspondant au quartz pur et au quartz en présence de 1 o/oo d'alumine, on constate que ce réseau de courbes se place entre les deux réseaux précédents.

La zircone même pour ce faible pourcentage a donc encore une influence accélératrice sur la transformation :

quartz → silice vitreuse

mais cette influence est plus faible qu'avec le même taux d'alumine. Comme avec l'alumine il y a apparition de cristobalite au bout de 1 h. 1/2 de chauffe mais ici pour une température égale et supérieure à 1 550°.

Si l'on considère les courbes des pourcentages de cristobalite formée, comme pour l'alumine, la plus grande proportion de cristobalite obtenue est d'environ 75 o/o ce qui ferait penser à l'existence d'une zone de stabilité de la cristobalite pour cette proportion.

Courbes des pourcentages de silice vitreuse formée en fonction du temps de chauffe. — Comme pour le quartz en présence d'alumine les courbes des pourcentages de silice vitreuse présentent un maximum qui cette fois n'atteint pas 100 o/ode silice vitreuse. Ceci confirme le fait qu'en présence de certaines impuretés, même à très faibles doses, la silice vitreuse n'est pas stable mais dévitrifie rapidement.

Conclusion

Ces résultats confirment les résultats trouvés dans l'étude précédente avec l'alumine.

Comme avec l'alumine le point de fusion commençante du quartz en présence de zircone est considérablement abaissé mais relativement d'un moins grand intervalle.

Comme avec l'alumine la plus grande proportion de cristobalite obtenue dans ces essais est 75 o/o ce qui montrerait la stabilité de la cristobalite à ce stade de cristallisation. Ce fait reste encore à élucider.

Magnésie.

Nous avons étudié les transformations du quartz en présence de 1 o/oo de magnésie.

Comme dans les études précédentes on prépare une liqueur titrée

de nitrate de magnésium. Pour cela on dissout un poids connu de magnésium pur dans quelques centimètres cubes d'acide nitrique et on complète la fiole jaugée avec de l'eau distillée.

Puis dans une quantité connue de quartz on verse la quantité de liqueur nécessaire pour introduire 1 o/oo en poids de MgO, on ajoute un peu d'eau et on précipite par la quantité calculée d'ammoniaque.

La magnésie se trouve précipitée au sein du quartz à l'état de $Mg(OH)_2$; on sèche au bain de sable.

On a ainsi une poudre contenant 1 o/oo de MgO.

Les traitements thermiques ont été faits à 1 500°, 1 550°, 1 600°, 1 630° avec une approximation de $\pm$ 10° car cette étude a été faite avant la mise au point du régulateur de température.

Les résultats diffèrent un peu des résultats trouvés avec la zircone et avec l'alumine.

L'analyse thermique donne :

Température	Temps de chauffage du quartz + 1 o/oo de MgO	o/o de cristobalite formée dosée directement au différentiel	o/o de quartz restant dosé directement au différentiel	o/o de SiO_2 vitreuse formée calculée par différence
1 500° ± 10°	3/4 heure	9	40	51
	1 h. 1/2	25	30	45
	2 h. 1/2	80	0	20
	3 heures	83	0	17
1 550° ± 10°	1/2 heure	34	21	45
	3/4 heure	65	4	31
	1 heure	89	0	11
	1 h. 1/2	93	0	7
	2 heures	87	0	13
	3 heures	75	0	25
1 600° ± 10°	1/4 heure	19	25	56
	1/2 heure	67	2	31
	1 heure	83	0	17
	2 heures	100	0	0
	2 h. 1/4	100	0	0
	2 h 1/2	100	0	0
	3 heures	100	0	0
	5 heures	90	0	10
1 630° ± 10°	1/4 heure	18	20	62
	1/2 heure	66	2	32
	1 heure	86	0	14

On porte sur un graphique le pourcentage de quartz restant en fonction du temps de chauffe (fig. 28). On porte également le pourcentage de silice vitreuse formée en fonction du temps (fig. 29).

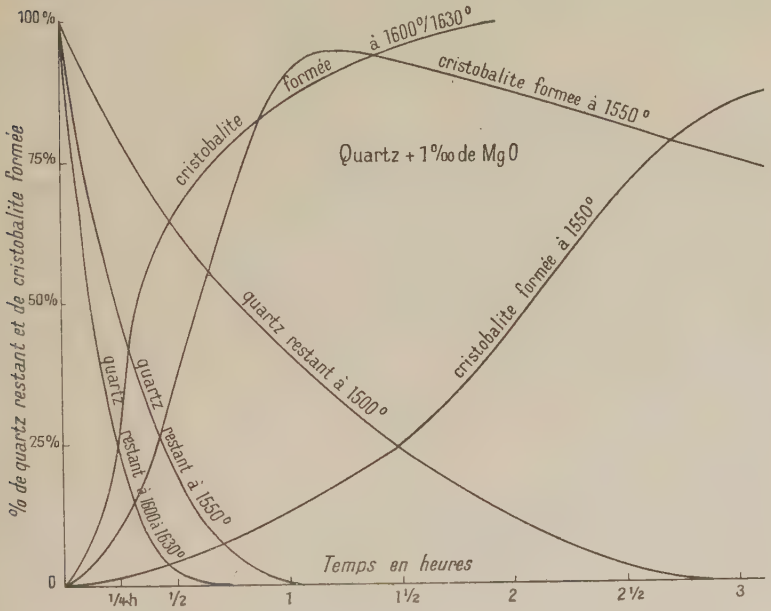


Fig. 28.

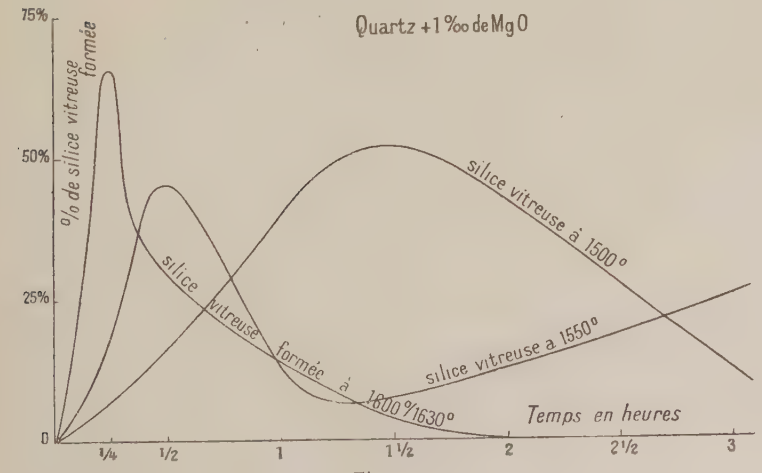


Fig. 29.

Interprétation des résultats

Courbes des pourcentages de quartz restant et de cristobalite formée en fonction du temps de chauffe (fig. 28). — Les courbes des pourcentages de quartz restant nous montrent que, encore plus que l'alumine et la zircone, la magnésie favorise la transformation :

quartz → silice vitreuse

mais ici il y a apparition de la cristobalite dès le début ce qui montre que la présence de magnésie favorise la dévitrification avec beaucoup plus de rapidité que les autres impuretés étudiées

Pour 1 600° et 1 630° les courbes des pourcentages de cristobalite formée sont confondues. Le pourcentage de cristobalite augmente régulièrement en fonction du temps. Au bout de deux heures tout le quartz est transformé, on a un palier que l'on a jusqu'à présent supposé être 100 o/o de cristobalite. La cristobalite de ce palier donne en effet la plus grande déviation possible à l'analyse thermique différentielle et un diagramme de rayons X riche en raies (fig. 16 Planche I).

Cependant si l'on continue à chauffer, cette proportion semble diminuer (5 heures 1 600° : 90 o/o de cristobalite), nous en donnerons une interprétation un peu plus loin.

Pour 1 550° la courbe des pourcentages de cristobalite présente un maximum pour 90 o/o de cristobalite puis tend vers 75 o/o ; pourcentage dont la stabilité a déjà été remarquée avec l'alumine et avec la zircone.

A 1 500° la cristobalite tend également à atteindre cette proportion (80 o/o de cristobalite au bout de 2 h. 1/2 ; 83 o/o au bout de 3 heures).

D'après ces résultats on peut émettre l'hypothèse que la cristobalite appelée 100 o/o et donnant une grande déviation à l'analyse thermique différentielle est un état instable, alors que la cristobalite appelée 75 o/o est l'état stable de ce corps.

En effet en prenant un échantillon de cristobalite 100 o/o (préparé en chauffant du quartz + 1 o/oo de magnésie 2 h. 1/4 à 1 600°) et en le chauffant :

1 heure
2 heures } à 1 650°
3 heures

ou :

1 heure
2 heures
3 heures } à 1 600°
4 heures
10 heures

ou :

2 heures
3 heures } à 1 550°

on obtient toujours la même déviation au galvanomètre, déviation correspondant à 70 o/o de cristobalite dans notre étalonnage.

Ce fait est encore confirmé par l'examen des courbes de silice vitreuse formée.

Courbes des pourcentages de silice vitreuse formée en fonction du temps (fig. 28). — En calculant les pourcentages de silice vitreuse par différence on a : à 1 500° et 1 600°-1 630° des courbes qui présentent un maximum comme dans les études précédentes.

A 1 550° se présente une anomalie. En supposant que la cristobalite appelée 100 o/o soit un état stable la courbe de silice vitreuse présente un maximum et un minimum, ce qui montrerait que la silice vitreuse se forme aux dépens de la cristobalite à cette température. Cela est contraire aux résultats de la figure 1.

Ces résultats nous font donc admettre pour le moment l'existence d'une cristobalite stable et d'une autre instable, donnant une plus grande déviation à l'analyse thermique différentielle.

VI. — CONCLUSION

L'appareillage mis au point au laboratoire : four pour traitement thermique ; régulateur de température ; four pour analyse thermique différentielle nous a permis d'étudier les transformations du quartz à de hautes températures, avec ou sans impuretés.

L'analyse thermique différentielle mise au point pour le quartz et la cristobalite permet de doser dans une poudre, à la fois les deux variétés de silice sans passer par des mesures de densités peu précises.

Le dosage de la cristobalite par analyse thermique différentielle précise de la transformation :

$$\text{cristobalite } \alpha \rightarrow \text{cristobalite } \beta$$

a permis de mettre en évidence un phénomène auquel nous ne pouvons donner une explication précise. Certaines cristobalites provoquent en effet une déviation du galvanomètre à 230° et une autre déviation à 270°.

Ce phénomène a déjà été signalé par les auteurs qui affirment une cristallisation parfaite lorsque la cristobalite ne donne qu'une seule déviation, et une autre moins parfaite lorsqu'il y a deux déviations.

Les expériences faites sur le quartz pur ont montré que le quartz se transforme toujours directement en silice vitreuse sans dévitrification de la silice vitreuse formée.

En présence de faibles quantités d'impuretés les résultats sont

différents. Les impuretés même à l'état de traces accélèrent la transformation :

quartz → silice vitreuse

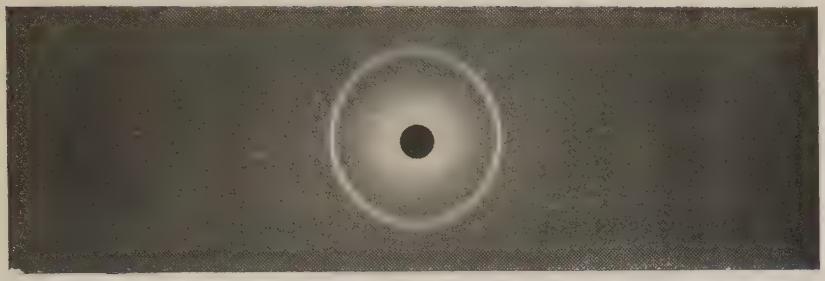
et favorisent la dévitrification de la silice vitreuse formée.

La magnésie, plus que l'alumine et la zircone, favorise les transformations. L'étude des transformations du quartz en présence de faibles quantités de magnésie nous a permis de mettre en évidence l'existence d'un état stable et d'un état instable de la cristobalite.

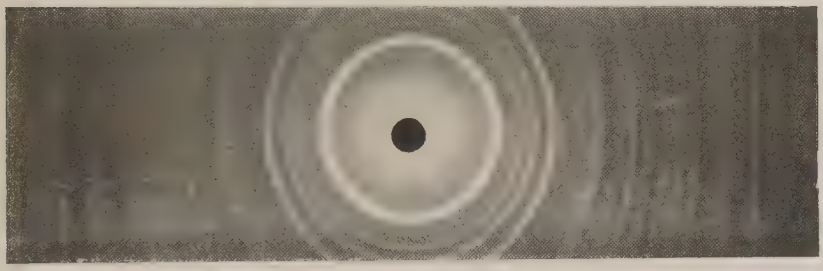
L'état instable donne une plus grande déviation du galvanomètre que l'état stable.

Un premier examen des diagrammes de rayons X de ces deux cristobalites n'a donné aucune différence sensible.

Cette étude faite en présence de faibles quantités d'alumine, de zircone et de magnésie peut également être faite pour une infinité d'autres impuretés. On peut également changer le taux d'oxyde. C'est actuellement l'objet de nos travaux.

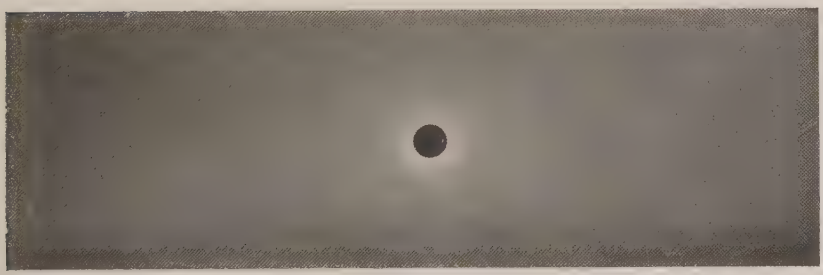


Cristobalite préparée à partir de silice vitreuse.

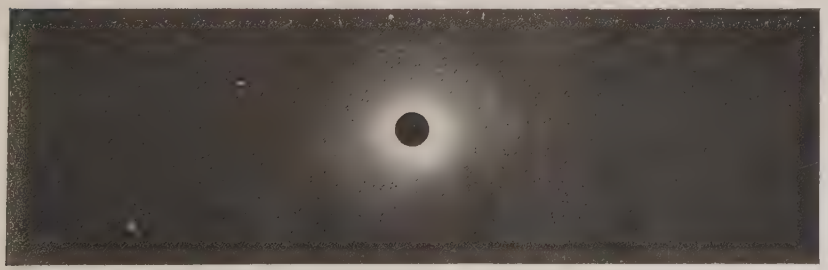


Cristobalite 100 o/o préparée à partir du quartz.

Fig. 16.



Quartz pur chauffé 1 heure 1/2 à 1 600°-1 610°.



Quartz pur chauffé 2 heures à 1 630°.

Fig. 21.

TABLE DES MATIÈRES

I. Introduction 1

II. Matières premières 3

III. Traitements thermiques 3

Description de l'appareil 3
Régulation de la température 4

IV. Méthodes d'analyse 6

a) Analyse thermique :

Dosage du quartz 6

Description de l'appareil 7
Etalonnage de l'appareil 8
Approximation des mesures 11

Dosage de la cristobalite 12

Choix d'une cristobalite étalon 13
Etalonnage de l'appareil 16
Conclusion 16

b) Mesure des densités :

Densité dans le tétrachlorure de carbone 17
Analyse quantitative des échantillons à l'aide des mesures de densité 19

Cas de deux constituants 19
Cas de trois constituants 20
Conclusion 21

c) Spectres de rayons X 21

V. Résultats 21

Etude des transformations du quartz pur 21
Etude des transformations du quartz en présence de faibles quantités d'impuretés 24

Alumine 24
Zircone 30
Magnésie 33

VI. Conclusion 37

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Préparations artificielles du quartz.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 26 juin 1946.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. CABANNES

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY

DÉPÔT LÉGAL : 1946, 4e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 455, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL. N° 540 — 10-1946.